

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-232203

⑬ Int. Cl.⁴C 01 B 3/38
3/32

識別記号

庁内整理番号

6750-4G
6750-4G

⑭ 公開 昭和61年(1986)10月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 水素含有ガスを生成する方法

⑯ 特 願 昭60-73458

⑰ 出 願 昭60(1985)4月9日

⑱ 発明者 牧 原 洋 広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社
広島研究所内

⑲ 発明者 鈴 村 洋 広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社
広島研究所内

⑲ 発明者 丹 羽 健 祐 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号 三菱重工業株式会
社内

⑳ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

㉑ 復代理人 弁理士 内 田 明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

水素含有ガスを生成する方法

2. 特許請求の範囲

同心の内管と外管で構成される円環状空間に触媒を充填され炉内に垂直に配設された多数の二重管型の反応管を、良好な輻射性を有するグリッド状の材料で隔離し、炉底部に設けられた流動層による燃焼帯で発生させた高温ガスを用いて該反応管を加熱すると共に前記反応管の円環状空間に上方から下方に向かつて炭化水素類、またはアルコール類と必要に応じて水蒸気とを含むガスを流下させ、前記反応管の下端で流れ方向を反転させたあとは、内管内を下方から上方に流すことによつて反応ガス間の自己熱交換を行なわせることを特徴とする炭化水素類またはアルコール類を含むガスから水素含有ガスを生成する方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は主として天然ガス、ナフサなどの炭化水素類、またはメタノール、エタノールなどのアルコール類と、また必要に応じて水蒸気を含む混合ガスを触媒の存在のもとに反応せしめ水素含有ガスを生成する方法に関する。

(従来技術)

前記方法としては、第3図および第4図に示されているスチームリフオーマと称されている炉を使用する方法が、従来多く採用されている。

第3図において、炉1内に1列に配列されている多数の反応管2は、耐熱合金製の管であつて、該反応管内にはスチームリフオーミング用の触媒が充填されており、かつ飽和炭化水素と水蒸気を含むガスが上方より下方に向かつて流通するようになつている。互いに隣接する反応管2, 2の間に設けられたバーナ3には炉1の天井より下方に向う長い炎が形成され燃焼ガスもまた下方に向つて流れるようになつている。

第4図に示す従来法においては、第3図に示されているものと同様に反応管は1列に多数配

列されているが、この場合両側壁に設けられた多数のバーナ3には放射状の短炎が形成され燃焼ガスは上方に向つて流れるようになっている。

第3図および第4図に示されているスチームリフォーマを使用して行方方法は、何れも反応管2内を流れる飽和炭化水素等と水蒸気を含むガスをバーナ3により反応管2外より加熱して触媒の存在のもとに反応させるものであるが、該反応管2内の反応は非常に大きい吸熱反応であつてその反応速度は著しく大きく、必要な熱量さえ与えれば瞬間的に平衡に達する程で熱の供給速度が反応速度を律する最大の因子である。このことから反応管2の耐熱限界内で可能な限り該反応管の単位面積当りの伝熱量(以後ヒートフラックスという)を大きくすることが反応を促進させることとなり、また炉の能力の向上に最も必要なことである。従つて該反応管の耐熱限界に余裕のある管内ガス温度の低い入口部のヒートフラックスを最大となし、出口部に向つて徐々に小となし該管の平均ヒートフラック

スを大とすることが望ましい。また、第3図および第4図に示されている従来のスチームリフォーマは、反応管2の耐熱限界近くで運転しており、過熱あるいは加熱のむらを防ぐため比較的小容量のバーナ3を多数設けているが、それらの運転操作メンテナンスは相当複雑である。

以上のような、従来法では次に列記するような欠点を有していた。

- (1) 従来法では、バーナーで反応管を加熱するために、反応管を一定間隔に配置する必要があり、①炉が大きくなる②多量の供給ガスを処理する場合、1つの炉に配置可能な反応管の数が限られるため、複数の炉を必要とする③スケールアップが難しい等の欠点があつた。
- (2) 従来法では、バーナーで反応管を加熱するために、どのようにバーナー操作を行つてもヒートフラックスに分布を生じ易く、そのために反応管の局部過熱(ヒート・スポット)に起因した反応管の曲りやサーマルクリープによるふくれの現象を生じていた。これらの

曲りやふくれを防止するには、反応管の最高温度にもよるが、供給ガスの圧力に限界があり、供給ガスの圧力を20~30 kg/cm²程度あるいはそれ以下とする必要があつた。

- (3) 他方、リフォーミング圧力との兼ね合いで、通常の場合、反応温度の限界は、高々850℃程度であるが、この温度ではまだ未反応の炭化水素が残存しており、後流側の合成プロセス(アンモニアやメタノール、ガソリン合成など)においてその残存量が問題となることがある。(後流側の合成プロセスを考慮すると、リフォーミング圧力は高く、リフォーミング温度も高くして未反応量を極力少なくすることが、リフォーマへの要求であるが、従来法では不十分な面があつた。)
- (4) 前述したように、従来法では、バーナーによる過熱あるいは加熱のむらを防ぐため、比較的小容量のバーナーを多数設けているが、それらの運転操作メンテナンスは相当複雑である。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、かかる実情にかんがみ、従来法のような欠点がなく、しかも比較的簡単な構造で、炉内に多数の反応管をコンパクトに設置でき、しかもマイルドな燃焼条件でかつ運転管理が容易なものであり、良好な反応率を得る水素含有ガス生成反応方法を提供しようとするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、反応管を良好な輻射性を有する材料で隔離し、従来のバーナーの代りに流動層を用いて高温ガスを供給するようにして、上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち本発明は同心の内管と外管で構成される円環状空間に触媒を充填され炉内に垂直に配設された多数の二重管型の反応管を、良好な輻射性を有するグリッド状の材料で隔離し、炉底部に設けられた流動層による燃焼帯で発生させた高温ガスを用いて該反応管を加熱すると共

に前記反応管の円環状空間に上方から下方に向かつて炭化水素類、またはアルコール類と必要に応じて水蒸気とを含むガスを流下させ、前記反応管の下端で流れ方向を反転させたあとは、内管内を下方から上方に流すことによつて反応ガス間の自己熱交換を行なわせることを特徴とする炭化水素類またはアルコール類を含むガスから水素含有ガスを生成する方法である。

以下、本発明の一実施態様を第1図、第2図によつて説明する。第1図は本発明の実施態様において使用する炉の横断面図(第2図のA-A線断面図)、第2図は同炉の縦断面図である。

第1図において二重管型の反応管4は、炉5内に多数配置され、それらは、輻射性の良好な材料からなるグリッド6で隔離される。この炉5は第2図に示すように、炉5のほぼ中央部に二重管型の反応管4を多数配置し、炉下部には流動層9を、炉上部には熱回収ボイラ12を設置してなるものである。第2図において、炉の最下部より燃料14をバーナー18に供給し、

管壁からの加熱によつて反応が進行する。さらに、反応温度、反応率とも最高に達したところで、該反応管4の下端をUターンし、内管内を上昇しつつ内管壁を通して円環状部を流れる混合ガスと自己熱交換して、反応後の混合ガスの顕熱を有効利用したのち、該反応管4の内管上端から、水素を含む反応生成ガス17として取り出される。

上述のように、本発明の方法は従来大きな体積を占めていたリフォーマを極めてコンパクトにした点が評価され、その特徴は輻射性の高い多孔質セラミックス等で構成されたグリッド内に、二重管型の反応管を配置し、その円環状部に触媒を充填して原料ガスを流し、改質反応に必要な反応管を外部加熱と自己熱交換によつて補給する点である。コンパクトであることから、炉壁の構造を耐熱レンガ、断熱レンガ層の内張り、また必要に応じて最外壁冷却方式とすれば、加圧下の流動層燃焼も可能となり、熱回収法としてガスタービンと連結して、さらに熱効率を

一方空気または酸素含有ガス15は分散板8を介して、耐熱固体粒子を熱媒体7とする流動層9に供給することによつて、該燃料14を流動層9内で燃焼させて高温ガス10を得る。この高温ガス10は、炉5内を上昇しつつ、反応管4の外表面を直接加熱すると共に、一旦輻射性の良好な材料から構成されるグリッド6を加熱したのち、該グリッド6からの輻射によつても反応管4を加熱するようにされている。該高温ガス10は、反応管4を加熱したのちは、炉の上部に達し、熱回収ボイラ12において、ボイラ水11を加熱して高圧スチーム19を発生させたのち、炉出口燃焼ガス13として外部に取り出される。

また、原料ガスとしての炭化水素類またはアルコール類、および必要に応じてスチームを含む反応前混合ガス16は、二重管型反応管4の触媒が充填された円環状空間部に上方から供給される。当該混合ガス16は、反応管4を下降するにしたがい、触媒との接触と外部加熱と内

高めることも可能である。

〔実施例〕

(炭化水素に水蒸気を含ませたケース)

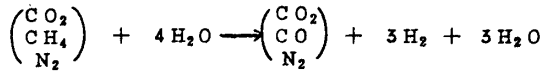
外管の管内径120.0mm×管肉厚1.6mm、内管の管内径30.0mm×管肉厚3.0mm、二重管有効長10.5mの25Cr-20Ni鋼を用い、次のような試験条件下での反応器出入口組成を表1に示す。

反応器入口ガス温度	600℃
反応器出口ガス温度	820℃
炉出口高温ガス温度	1200℃
反応器出口圧力(反応ガス側)	3.0atm

表1 反応器出入口組成

組成 サンプル	CO ₂	CH ₄	N ₂	CO	H ₂	H ₂ O
原料 (天然ガス)	0.81	19.67	0.83	—	—	78.69
反応器出口	0.9	0.2	0.5	1.43	4.20	4.21

この例は、天然ガス中のメタンに対して、約4倍の水蒸気を添加して下記の反応を行わせるものである。



なお本例の触媒としては、アルミナ-シリカ担体に5~6%のニッケルを含浸したものを用いた。なお、実施例では、熱媒としては砂を用い、高放射性の材料としては、珪石レンガもしくはカーボランダムを使用した。

実施例2

(メタノールに水蒸気を含ませたケース)

外管の管内径1200mm×管肉厚16mm、内管の管内径300mm×管肉厚30mm、二重管有効長10.5mのSUS-304を用い、次のような試験条件下での反応器出入口組成を表2に示す。

反応器入口ガス温度 430℃
 反応器出口ガス温度 480℃

す。

反応器入口ガス温度 320℃
 反応器出口ガス温度 350℃
 炉出口高温ガス温度 800℃
 反応ガス側出口圧力 1.0 atm
 $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$

表3 反応器出入口組成

サンプル	組成	CH ₃ OH	CO	H ₂
反応器入口		1000	—	—
反応器出口		0.33	33.22	66.45

(単位モル%)

この場合の触媒として、Ni-Zn-Cu系触媒を、熱媒及び高放射性の材料については、実施例2と同様である。

以下に、本発明の特徴を示す。

(1) 従来法に較べて、炉内に多数の二重管型反応管を設置でき、コンパクトな反応設計が可能となつた。

炉出口高温ガス温度 800℃

反応ガス側出口圧力 5 atm

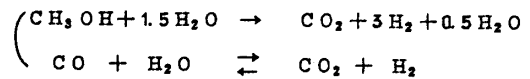


表2 反応器出入口組成

サンプル	組成	CH ₃ OH	H ₂ O	H ₂	CO	CO ₂
反応器入口		400	600	—	—	—
反応器出口		0.22	18.71	58.28	6.59	16.20

(単位モル%)

この場合の触媒としては、Zn-Cr系を用いた。また、熱媒としては砂を用い、高放射性の材料としては、アルミナ系のセラミックスを使用した。

実施例3

(メタノールを原料としたケース)

外管の管内径1000mm×管肉厚16mm、内管の管内径250mm×管肉厚3mm、二重管有効長さ80mのSUS-304を用い、次のような試験条件下での反応器出入口組成を表3に示す。

(2) 加熱のための燃焼は、流動床内で実施し、その結果得られる高温ガスからの対流伝熱、放射性の高いグリッドからの放射を利用して、反応管を加熱するため反応管内のヒートスポットはほとんどない。通常は、圧力を20~30 kg/cm²程度に押える必要があつたが、本発明では、上限30~50 kg/cm²程度まで可能である。

(3) 上記(2)に関連して、一樣に反応管を加熱できるために、ヒートスポットに起因した反応管のサーマルクリープや熱応力による曲りを生じにくい。

そのために、高温ガス温度を1200~1300℃程度まで上げることができ、炉内で反応管に熱を与えた後、ガスタービン及び廃熱ボイラ等で利用することができる。

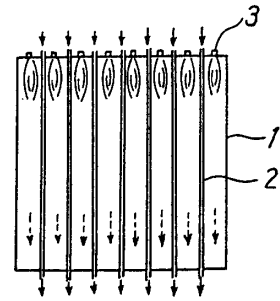
4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は、本発明の一実施態様において使用する装置を説明するためのもので、第1図はスチームリフォーマの横断平面図、第

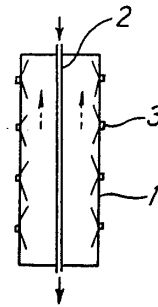
2図は縦断正面図である。第3図および第4図は、この種の方法に使用される従来の装置を説明するための図である。

復代理人 内田 明
 復代理人 萩原 亮一

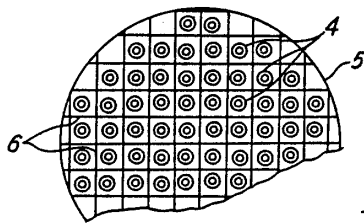
第3図



第4図



第1図



第2図

